

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-261464
(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/113
G03G 9/08
G03G 15/08
G03G 21/10

(21)Application number : 06-049007 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 18.03.1994 (72)Inventor : YAMANE KENJI
ENDO KENSUKE

(54) TWO-COMPONENT DEVELOPER FOR DEVELOPING ELECTRO-STATIC CHARGE IMAGE AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a developer preventing the sticking of a carrier, capable of giving a stable high density and high quality image, preventing spent by toner, not causing fog or the scattering of a toner and having satisfactory durability.

CONSTITUTION: This two-component developer consists of a carrier obtd. by coating 90.0-99.9% of the surface of a magnetic material as a core material with a resin and a toner to which inorg. fine particles having 5-30nm primary number average particle diameter and 50-500nm number average particle diameter of flocculated particles have been added. An image is formed by using the developer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3298034

[Date of registration] 19.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-261464

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/113			
	9/08			
	15/08	1 1 2		
			G 0 3 G	9/ 10 3 5 2
				9/ 08 3 7 4
			審査請求	未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-49007

(22) 出願日 平成6年(1994)3月18日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山根 健二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 遠藤 研介

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用2成分現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 キャリア付着を防止して安定した高濃度、高画質の画像を得ることができ、スペントを防止して、かぶり、トナー飛散のない耐久性の良好な現像剤を提供する。

【構成】 磁性材料を芯材とし、該芯材を0.1~10.0%の芯材表面を残して樹脂被覆したキャリアと一次平均粒径が5~30nmでその凝集粒子の数平均粒子径が50~500nmである無機微粒子を添加したトナーからなる静電荷像現像用2成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性材料を芯材とし、該芯材を0.1～10.0%の芯材表面を残して樹脂被覆したキャリアと一次数平均粒径が5～20nmでその凝集粒子の数平均粒子径が30～500nmである無機微粒子を添加したトナーからなる静電荷像現像用2成分現像剤。

【請求項 2】 キャリアとトナーからなる二成分現像剤を用い、転写されずに感光体上に残留したトナーをクリーニング装置により回収し、回収したトナーを現像器またはトナー補給装置に戻して再利用するトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、磁性材料を芯材とし、該芯材を0.1～10.0%の芯材表面を残して樹脂被覆したキャリアと一次数平均粒径が5～20nmでその凝集粒子の数平均粒子径が30～500nmである無機微粒子を添加したトナーからなる静電荷像現像用2成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 キャリアの被覆樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像用2成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真等の静電荷像現像用2成分現像剤及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真等の現像剤としてキャリアとトナーからなる二成分現像剤が多く使用されている。近年、キャリアの耐久性及び画質特に細線再現性の改良の点からフェライトキャリアに樹脂コートしたコーティングキャリアが使用されている。しかしコーティングキャリアの場合、電気抵抗が高いため現像性が低い。特にエッジ効果の大きい画像しか得られず、ベタ部の画像濃度が低い。また環境依存性が大きく低温低湿では低濃度、高温高湿では過剰な高濃度で文字が潰れたり、解像度が低下する。更にトナー飛散、かぶりなどが発生する。

【0003】 これらの問題を解決するためにキャリア表面の全体を樹脂でコーティングするのではなくキャリアコアの凸部を露出するハーフコートキャリアが特開平3-160463号、特開平4-93954号にて提案されている。キャリアの凸部はコアが露出しているため電気抵抗が低く、電荷が移動しやすい状態になり、現像性の低下が防止される。しかし、これらのキャリアは抵抗を低下させるために、キャリアに感光体表面の電荷と逆極性の電荷が注入され感光体の画像部に付着する。又、コアが露出しているためトナー成分によるキャリア表面の汚染いわゆるスペントが起り易く、現像剤の帯電量の低下を導き、かぶりの発生、トナー飛散による機内汚染を生じる。またコアの露出部分の増加により帯電サイトとなる被覆樹脂部分が減少し十分な帯電量が得られない問題もある。

【0004】 ところで、近年の電子写真複写機においては、環境保護、無公害、資源の再利用の観点から、トナーの再利用いわゆるリサイクルシステムを採用することが望ましくなっている。リサイクルシステムとは転写されずに感光体に残留したトナーをクリーニング装置により回収し、回収したトナーを現像器またはトナー補給装置に戻して再利用するものである。この場合トナーが大きなストレスを受けるため、外部添加剤の埋め込みが激しく、そのため帯電性が不安定になり、現像性が低下し、トナー飛散やかぶりが発生し、転写率が低下する問題がある。また外部添加剤の埋没により、トナーによるキャリア表面の研磨、リフレッシュ効果が小さくなりキャリア表面へのスペントが増大する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解消し、(1) キャリア付着を防止して安定した高濃度、高画質の画像を得ることのできる現像剤を提供する、(2) スペントを防止して、かぶり、トナー飛散のない耐久性の良好な現像剤を提供する、(3) トナーリサイクルシステムを採用した場合においても長期間にわたり高濃度、高画質の画像を得ることのできる現像剤を提供する、ことにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は下記構成に何れかを採ることによって達成される。

【0007】 (1) 磁性材料を芯材とし、該芯材を0.1～10.0%の芯材表面を残して樹脂被覆したキャリアと一次数平均粒径が5～20nmでその凝集粒子の数平均粒子径が30～500nmである無機微粒子を添加したトナーからなる静電荷像現像用2成分現像剤。

【0008】 (2) キャリアとトナーからなる二成分現像剤を用い、転写されずに感光体上に残留したトナーをクリーニング装置により回収し、回収したトナーを現像器またはトナー補給装置に戻して再利用するトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、磁性材料を芯材とし、該芯材を0.1～10.0%の芯材表面を残して樹脂被覆したキャリアと一次数平均粒径が5～20nmでその凝集粒子の数平均粒子径が30～500nmである無機微粒子を添加したトナーからなる静電荷像現像用2成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0009】 本発明のごとく芯材を露出させることにより、キャリアの抵抗を低下させ現像性を向上できるが、その反面キャリア付着及びスペントの発生を助長し、著しく画質を低下させる。我々は鋭意検討の結果、キャリアの全表面に対して適正量の芯材を露出させることにより上記問題を解消することのできるキャリアを得ることができた。すなわち適度な芯材露出量により耐スペント性を維持しながら、電気抵抗が低下し、高現像性になり、かつキャリア付着が発生しないのである。また帯電サイトになる被覆樹脂部分も充分維持されるため、安定

な帯電量が得られる。本発明において被覆樹脂については、低表面エネルギーの樹脂であるシリコーン樹脂を用いることが特に望ましく、さらに耐スペント性に優れ、耐摩耗性及び耐剥離性が良好なキャリアが得られる。

【0010】上記キャリアに対して一次数平均粒子径が5～20nmでその凝集粒子の数平均粒子径が30～500nmである無機微粒子を添加したトナーを用いることでさらに耐久性が向上する。該無機微粒子がトナー表面上に存在することにより、キャリア表面上のスペント物質を適度に研磨し、スペント物質の増加を抑制することができる。無機微粒子は一次粒子が細かく、それが数個凝集して形成される凝集粒子は細かい凹凸を備えた不定形粒子となり研磨効果を適度に導き出す。

【0011】この現像剤をトナーリサイクルシステムに採用した場合も無機微粒子の凝集粒子が適度な研磨効果によりキャリア表面をフレッシュな状態に維持するために高濃度、高画質の画像が長期間にわたり得られる。また無機微粒子の凝集粒子は平均粒径30～500nmで存在するためにリサイクル使用時のストレスに対しても埋め込まれず、常にトナー表面上に存在でき、安定した帯電量が得られ、高濃度、高画質の画像が長期間にわたり得られる。

【0012】

【作用】

(1) キャリア

磁化は、35～100emu/gが好ましく、特に45～85emu/gが好ましい。

【0013】磁化が35emu/g以下である場合はスリーブ回転による遠心力の影響を強く受けて、感光体に対して飛翔しキャリア付着となる。一方、85emu/g以上と過大の場合はブラシ中のキャリア同士の固着力が強くなり、感光体を強く擦過し、ベタ部では複写方向に対して掃き目を生じたり、文字部では複写方向に対して垂直な線部分が消失する等の画像欠陥を生じる。さらに感光体に傷が生じることもある。

【0014】この場合磁化とは、直流磁化特性自動記録装置(3257-35型、横河電機製)により外部磁場1kOeのときの磁化である。

【0015】キャリア粒径は、15～200μmが好ましく、30～150μmが特に好ましい。

【0016】15μmより小さいとキャリア付着が恒常的に発生し、画像が不鮮明となる。しかし、大きすぎると画像アレが発生する。尚、キャリアの平均粒径は湿式分散器を備えたレーザー回折式粒度分布測定HELOS(シンパテック社製)によって測定された体積平均粒径である。

【0017】本発明において、キャリアを構成する芯材としての磁性体粒子は、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えば鉄、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金

属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウムもしくはマンガン-銅-錫等のホイスラー合金とよばれる種類の合金または二酸化クロム等よりなる粒子を用いることができる。

【0018】キャリアの芯材露出量は、0.1～10.0%が好ましく、さらに0.3～7.0%が特に好ましい。10.0%以上の場合は、キャリアに感光体表面の電荷と逆極性の電荷が注入され感光体の画像部に付着するいわゆるキャリア付着が発生する。またトナースペントが発生し、帯電量は低下し、かぶりやトナー飛散が発生する。一方、0.1%以上の場合は、高抵抗になり画像濃度が著しく低下する。

【0019】本発明において芯材の露出量とはESCA(XPS)によって、キャリア粒子の表面層に存在する元素個数比率を求め、次に芯材である磁性材料の元素比率を求め、そして双方よりキャリア表面に露出した芯材の存在量を比率で算出して得られた値を言う。

【0020】尚、被覆樹脂の組成としては特に限定されず、種々の樹脂を用いることができる。具体的には例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン変性樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、弗素系樹脂などを用いることができる。又、これらは組み合わせて使用しても良い。

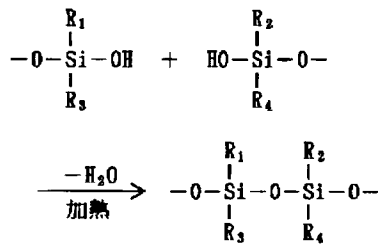
【0021】これらのうち特に低表面エネルギー樹脂であり、韌性に優れているシリコーン樹脂が望ましい。

【0022】斯かるシリコーン樹脂としては、特に限定されないが、例えば下記①及び②で示するような反応により硬化する縮合反応型シリコーン樹脂を特に好ましくもいることができる。

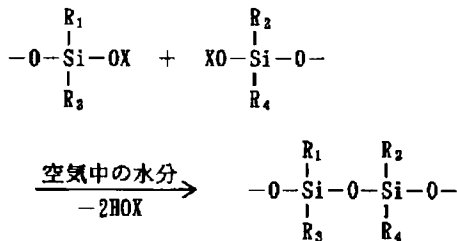
【0023】

【化1】

①加熱脱水縮合反応



②室温湿気硬化反応



【0024】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、メトキシ基、フェニル基等の置換基を表し、OXは、アルコキシ基、ケトキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基などを表す。

【0025】斯かる縮合反応型シリコン樹脂において特に好ましいものは、置換基がメチル基であるものである。置換基がメチル基である縮合反応型シリコン樹脂により得られる被覆層においては、構造が緻密になり撥水性がよくて耐湿性の良好なキャリアとすることができる。

【0026】キャリアの被覆層に用いるシリコン樹脂としては、加熱硬化型シリコン樹脂、常温硬化型シリコン樹脂のいずれをも用いることができ、常温硬化型シリコン樹脂を用いる場合には、硬化させるために特に高温に加熱することを必要としないのでキャリアを容易に製造することができる。

【0027】常温硬化型シリコン樹脂は、通常の大気下において20～25℃程度の温度またはこれより僅かに高い温度で硬化するシリコン樹脂であり、硬化のために100℃を越える温度を必要としないものである。

【0028】加熱硬化型シリコン樹脂を用いる場合には、200～250℃で加熱することが必要であり、常温硬化型シリコン樹脂を用いる場合には、硬化させるために特に高温に加熱することを必要としないが、硬化を促進させるために150～250℃の範囲内で加熱してもよい。また乾燥に際して、オクチル基、ナフテン酸などの鉛、鉄、コバルト、スズ、マンガン、亜鉛などの金属石鹸を乾燥促進剤として用いてもよいし、またエタノールアミンなどの有機アミン類も乾燥促進剤として有効に用いることができる。

【0029】キャリアの製造法としては湿式法である浸漬法、スプレードライ法または機械的衝撃力を加えて磁性材料表面に樹脂微粒子を固着させ被覆するなどの乾式

法などが挙げられる。芯材の露出量の制御は樹脂被覆量とコーティング条件によって行われる。被覆樹脂量は芯材である磁性体材料に対して0.01～10重量%であることが好ましく、特に0.05～5重量%であることが好ましい。また磁性体材料を樹脂被覆した後、機械的衝撃力を加え、被覆樹脂の一部分を削り、コアの露出量を調節しても良い。機械的衝撃力を加える装置としてはヘンシェルミキサー、タブラーミキサー、ボールミルなどが挙げられる。

10 【0030】(2) トナー

外添する無機微粒子の組成としては、例えば酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化チタンなどが挙げられる。またこれらの無機微粒子は表面に疎水基を有するものが好ましく、オクチルメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、N-β(アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル、ステアリン酸、ラウリン酸などで処理されたものなどがよい。

【0031】上記化合物を処理する方法としては、例えば上記化合物を溶剤に溶解し、その溶液中に、無機微粒子を分散する。濾別もしくはスプレードライ法により溶剤を除去し、次いで加熱により硬化、解砕する方法、あるいは流動化ベッド装置を用いて、化合物を溶剤に溶解して無機微粒子にスプレー塗布し、次いで加熱乾燥させることにより溶剤を除去して被膜を硬化させ、その後エジェクター解砕する方法などを用いることができる。

【0032】無機微粒子の粒径(一次粒子径)は、5～20nmが好ましく、7～15nmが特に好ましい。5nmよりさらに小さい場合には、凝集粒子を形成したとき凹凸部が小さく研磨効果が不十分である。20nmより大きい場合には、凝集粒子を形成できない。

【0033】微粒子粒径の測定方法は、無機微粒子を紫外線硬化樹脂により包埋し、厚さ約200nmの薄片を切り出し、これを透過型電子顕微鏡により観察し、画像解析装置により個数基準の平均一次粒子径を求めた。

【0034】凝集粒子の粒径(凝集粒子径)は、30～500nmが好ましく、50～300nmが特に好ましい。30nmより小さい場合には、研磨効果が不十分であり、かつリサイクルシステムにおいては機械的ストレスによって埋没してしまい帯電量が不安定となる。一方、大き過ぎる場合には、無機微粒子がトナー表面から脱離してしまい、十分な研磨効果が得られない。特にリサイクルシステムにおいてはこの傾向が顕著であり、転写率も低下する。

【0035】凝集粒子径測定方法は、トナーに処理した後、走査型電子顕微鏡にて観察し、その凝集粒子径を500個抽出し個数基準の平均粒径を求めた。

【0036】上記無機微粒子は組み合わせて2種類以上添加しても良い。凝集粒子の添加量としては、トナーに対して0.05～5重量%が好ましく、0.1～3重量%が特に好ましい。0.05重量%以下の場合十分な研磨性が得られず、5重量%以上の場合無機微粒子の一部が遊離した状態で存在し、研磨性が十分に得られない。又、キャリア等に付着転移したりして、トナーの帯電量が低下し、かぶり、トナー飛散の発生につながる。

【0037】無機微粒子は、トナーに対して外部から添加混合されることにより、トナー表面上に付着もしくは打ち込まれた状態で含有される。凝集粒子径の制御は添加混合時の機械的衝撃力の調整あるいは無機微粒子に疎水化処理を施した後の解砕工程時に受ける機械的衝撃力の調整によって制御される。

【0038】トナー樹脂には、公知のスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。

【0039】本発明に用いられるトナーには、着色剤、離型剤、電荷制御剤等が使用される。

【0040】着色剤としては、例えばカーボンブラック、クロムイエロー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン、オキサレートなどを用いることができる。着色剤の使用量は、バインダ樹脂100重量部に対して通常0.1～20重量部である。

【0041】離型剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸エステル系ワックス、高級アルコール、パラフィンワックス、ポリアミド系ワックスなど軟化点（環球法JISK2531）60～150℃のワックスが用いられる。

【0042】電荷制御剤としては、従来から知られているものを用いることができ、例えば、4級アンモニウム塩化合物、トリフェニルメタン系化合物、ニグロシン系染料、含金属染料等が挙げられる。

【0043】また、トナーには、必要に応じて、その他の外部添加剤を添加しても良い。

【0044】例えば流動化向上剤として疎水性シリカ、定着性向上剤、荷電制御剤、クリーニング向上剤などを用いることができる。

【0045】トナーの粒径及び製造法は、バインダー樹脂中に着色剤を含有し、必要に応じて各種添加剤を含有させ、ヘンシェルミキサーなどにより混合し、混練、粉碎、分級の各工程を経てトナーを得ることができる。その他の製造法としては、スプレードライ法、界面重縮合、懸濁重縮合、あるいは溶液重縮合などの方法によっても得ることができる。通常、これらトナーの体積平均粒径は5～20 μm 程度が好ましい。

【0046】（3）現像剤

トナーとキャリアの混合によって作製され、両者の混合比はキャリア100重量部に対してトナー0.3～20重量部が

好ましい。

【0047】（4）リサイクルシステム

次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法においては、上記キャリアとトナーとからなる2成分現像剤を用い、転写されずに感光体上に残存したトナーをクリーニング装置により回収し、回収したトナーを現像器またはトナー補給装置に戻して再利用するトナーリサイクルシステムを採用して画像を形成する。図1は、本発明の画像形成方法に適用できる画像形成装置の一例を示す。20は感光体であり、この感光体20は回転ドラム状の形態を有している。感光体20の周囲にはその回転方向上流側から下流側に向かって、順に、帯電器21、露光光学系22、現像器23、転写器25、分離器26、ブレード式クリーニング器27が配置されている。28は熱ローラ定着器、29はクリーニングブレードである。

【0048】この画像形成装置においては、帯電器21により感光体20の表面が様な電位に帯電され、次いで露光光学系22により像露光されて感光体20の表面に原稿に対応した静電潜像が形成される。この静電潜像は、現像器23内に収容された現像剤により現像されて原稿に対応したトナー像が形成される。このトナー像は転写器25により転写材Pに転写され、熱ローラ定着器28により加熱定着されて定着画像が形成される。転写器25を通過した感光体20は、ブレード式クリーニング器27によりその表面が摺擦されて残留トナーが掻き取られてもとの清浄な表面とされ、再び帯電器21による帯電工程に付されて次の画像の形成に供される。クリーニングにより回収されたトナーは詳細は後述するトナーのリサイクルシステムにより再び現像器23内に戻されて再使用に供される。

【0049】トナーのリサイクルシステムの具体例を図2および図3に示す。図2に示した例において、30は回収ドラムであり、この回収ドラム30は、ドラム状の感光体（図示せず）の一端側において隔壁（図示せず）を介して当該感光体と同軸的に軸支され、この回収ドラム30の内部にはその外周に沿って複数の磁石31が固定して設けられ、この回収ドラム30の外周には搬送ベルト32が懸架されている。33はクリーニング機構であり、このクリーニング機構33は感光体のクリーニング領域に対向しかつ回収ドラム30にも対向するよう伸びている。このクリーニング機構33においては、感光体に残留したトナーが例えばブレードなどにより掻き取られて補集されるとともに、この補集されたトナーが内部に設けたスクリュコンベア34により出口35側に供給される。36は現像機構であり、この現像機構36は、感光体の現像領域に対向しかつ回収ドラム30にも対向するよう配置された回転ドラム状の磁気ブラシ機構37と、現像剤攪拌機構38と、回収されたトナーを受け入れてこれを現像機構36内に分配するトナー受入れ分配機構39とを有してなり、前記搬送ベルト32は、回収ドラム30と磁気ブラシ機構37との間隙を通過した後、回収ドラム30とクリーニング機構33の出口

35との間隙を経由して現像機構36のトナー受入れ分配機構39に至るよう、回収ドラム30とローラ40、41とに懸架されている。37aは回転スリーブ、37bは磁石である。

【0050】この例においては、搬送ベルト32が移動されると、当該搬送ベルト32が回収ドラム30と磁気ブラシ機構37との間隙を通過するときに、磁気ブラシ機構37により当該搬送ベルト32上に現像剤の磁気ブラシが形成され、この磁気ブラシが搬送ベルト32の移動に伴ってクリーニング機構33に移送されると、クリーニング機構33によって感光体から補集されてスクリーコンベア34により出口35側に供給されたトナーは、搬送ベルト32上の磁気ブラシに拾い上げられ、そして搬送ベルト32の移動により磁気ブラシに拾い上げられたトナーがトナー受入れ分配機構39に搬送され、ここで当該トナーが現像機構36内に収納され、回収されたトナー再び感光体上の潜像の現像に供される。

【0051】図3に示した例においては、51は現像機構、52はクリーニング機構、53はトナー受入れ分配機構、54は磁気ブラシ機構、55は感光体、56はスクリーコンベア、57は第1スクリー、58は第2スクリーであり、この例の装置は、第1スクリー57と第2スクリー58とによりスクリーコンベア56よりのトナーをトナー受入れ分配機構53に供給するようにしたものである。すなわち第1スクリー57および第2スクリー58は、それぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有してなり、第1スクリー57においては、スクリーコンベア56により送られたトナーが回転軸の回転に伴って羽根により順次押上げられて第2スクリー58に送られ、この第2スクリー58におい*

*ては、第1スクリー57と同様の原理で水平方向にトナーが順次送られてトナー受入れ分配機構53に供給され、回収されたトナーが再び感光体55上の潜像の現像に供される。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0053】（キャリアの製造）

（1）キャリアC1～C4

10 縮合反応型シリコーン樹脂1重量部をキシレン50重量部に溶解してなる被覆樹脂溶液中に、体積平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライト粒子100重量部を浸漬する。加熱してキシレンを除去し、さらに 200°C で3時間にわたり熱処理して焼結し、ついで凝集物をふるい分けし、シリコーン樹脂の被覆層を有してなるキャリアを得た。そしてキャリア1000kgをボールミルで数時間攪拌をおこなった。以上の操作により攪拌時間に応じてキャリアC1～C4を得た。磁化は全て65(emu/g)であった。以上のキャリアについて、島津X線光電子分析装置(ESCA-1000 島津製作所製)を用いて、X線出力を10kV、40mAとし、珪素=Si 2p、炭素=C 1s、酸素=O 1s、鉄=Fe 2p_{3/2}、銅=Cu 2p_{3/2}、亜鉛=Zn 2p_{3/2}の元素ピーク面積強度から元素比率を算出した。一方、芯材(コア)についても同様な測定を行い、コア露出量(%)=(コートキャリアのFe比率)/(芯材のFe比率) $\times 100$ として結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

キャリア	攪拌時間(H)	コア露出量(%)	被覆量(%)
C1(比較用)	0	0	0.98
C2(本発明用)	1	0.3	0.93
C3(本発明用)	3	6.8	0.84
C4(比較用)	6	14.9	0.72

【0055】（2）キャリアC5

上記縮合反応型シリコーン樹脂溶液8重量部を、転動流動コーティング装置を用いて、体積平均粒径 $100\mu\text{m}$ のマグネタイト粒子(関東電化社製)100重量部にスプレーコートし、さらに 180°C で4時間にわたり熱処理し、次いで凝集物をふるい分けし、シリコーン樹脂によりなる被覆層を有してなるキャリアを得た。そして上記キャリアを5,000kgを高速攪拌型混合機にて5分処理し、キャリアC5(本発明用)を得た。このキャリアのコア露出量は3.8%、磁化は80emu/g、被覆量0.8%であった。

【0056】（無機微粒子の製造）

(無機微粒子A)一次数平均粒径12nmのシリカ微粒子100重量部を高速回転ミキサーに入れ、N- β (アミノエチル) γ -プロピルトリメトキシシラン10重量部と、ヘキサメチルシラザン10重量部とをヘキサン100重量部に溶

解した処理液を高速回転ミキサーに滴下して加えて、表面処理を行い、その後不活性ガス雰囲気下において温度 120°C 、5時間にわたり加熱処理することにより、ヘキサンを除去した。これを無機微粒子Aとする。

40 【0057】（無機微粒子B）一次数平均粒径15nmの酸化チタン微粒子100重量部とオクチルメトキシシラン8重量部とを用いた他は同様に加熱処理した。その後エジェクター解砕を施した。これを無機微粒子Bとする。

【0058】（トナーの製造）

（1）トナーT1～T4

スチレン-アクリル共重合体100重量部と、カーボンブラック8重量部と、荷電制御剤(ニグロシン染料)2重量部、ポリプロピレン3重量部とを混合した後、熔融混練し、冷却後粉砕及び分級し体積平均粒径が $8.0\mu\text{m}$ の着色粒子を得た。この着色粒子に無機微粒子Aを0.8重

量%を添加し高速攪拌型混合機に入れ、ジャケットを冷却しながら回転数40m/sで1～20分 混合攪拌を行った。混合時間によってトナーT1～T4を製造した。各トナーの無機微粒子Aの一次数平均粒径、凝集粒子の数平均*

* 径を表2に示す。

【0059】

【表2】

トナー	混合時間(min)	一次粒子径(nm)	凝集粒子径(nm)
T1 (比較用)	1	12	750
T2 (本発明用)	5	12	480
T3 (本発明用)	10	12	100
T4 (比較用)	20	12	20

【0060】 (2) トナーT5

ポリエステル樹脂100重量部と、カーボンブラック10重量部と、荷電制御剤（トリフェニルメタン系化合物）1重量部、ポリプロピレン3重量部とを混合した後、溶融混練し、冷却後粉碎及び分級し体積平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ の着色粒子を得た。この着色粒子に無機微粒子Bを0.6重量%を添加し、同様な処理を1分間行った。この時の無機微粒子Bは一次数平均粒径15nm、凝集粒子の数平均径60nmであった。以上のトナーをトナーT5（本発明用）とする。

※【0061】＜実施例1～10及び比較例＞各実施例および比較例においては、表3に示す組み合わせ及び配合量のキャリアとトナーとを用いて現像剤1～13を調整した。配合量は重量部で表す。

【0062】実施例1～5で得られた現像剤を現像剤1～5とし、比較例1～8で得られた現像剤を現像剤6～13とする。

【0063】

【表3】

※20

	現像剤	トナー		キャリア	
		No.	配合量(g)	No.	配合量(g)
実施例1	現像剤1	T2	42	C2	658
実施例2	現像剤2	T3	42	C3	658
実施例3	現像剤3	T5	42	C3	658
実施例4	現像剤4	T5	25	C5	675
実施例5	現像剤5	T3	25	C5	675
比較例1	現像剤6	T1	42	C1	658
比較例2	現像剤7	T1	42	C2	658
比較例3	現像剤8	T1	42	C4	658
比較例4	現像剤9	T2	42	C1	658
比較例5	現像剤10	T2	42	C4	658
比較例6	現像剤11	T4	42	C1	658
比較例7	現像剤12	T4	42	C3	658
比較例8	現像剤13	T4	42	C4	658

【0064】＜実写テスト＞電子写真複写機U-BIX3035（コニカ（株）社製）に、転写されずに感光体上に残存したトナーをクリーニング装置により回収し、回収したトナーを現像剤に戻して再使用するトナーリサイクルシステムを装備した改造機において、10万コピーにわたる実写テスト（環境条件：温度20℃、相対湿度55%）を行い下記の項目について評価した。結果を表4及び5に示す。

【0065】（画像濃度）マクベス濃度計（RD-918）によりコピー画像のベタ黒部分の絶対反射濃度を4点測定し平均値を示した。

【0066】（かぶり）サクラデシトメーター（コニカ（株）社製）により、転写紙の白地部分に対応するコピ

一画像の濃度を測定し、紙自体の濃度を0としたときの相対濃度を求めた。この濃度が0.01未満の場合が実用上問題のないレベルである。

【0067】（解像度）白色紙上の1mm巾に等間隔の黒色細線を引いた原稿を複写し、1mm巾に何本引いたものまで、各線が識別出来るかで表示した。

【0068】実際に引かれている細線の本数は、1mm当り2.0, 2.2, 2.5, 2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.5, 5.0, 5.6, 6.3, 7.1, 8.0本である。

【0069】（トナー飛散）現像領域の下部分に白紙を置き、飛散するトナーを付着させ、その白紙を同評価機と同じ条件で定着させ、その濃度をサクラデシトメーターにより、紙の白地部分に対応する相対濃度を測定

し、相対濃度が0.01未満の場合を「○」、0.01以上0.02未満の場合を「△」、0.02以上の場合を「×」とした。
(キャリア付着)

コピー画像を目視によりキャリア付着の有無を判定した。

【0070】(スペント) 現像剤から界面活性剤を用いてキャリアのみを分離し、そのキャリア3.0gを100mlのメチルエチルケトン中に入れ、スペント物を溶かし、その溶液の500nmにおける透過率を分光光度計(330型日立自記分光光度計)により測定し、その値をスペント量(キャリア汚染度)とした。スペント物がない場合は100%であり、スペントの増加により値は小さくなる。100~90%の場合を「○」、90~70%の場合を「△」、70%以下の場合現像剤の帯電量が著しく低下し、トナー飛散、かぶりを発生するので「×」とした。

【0071】

【表4】

	画像濃度		かぶり		解像度	
	初期	100kC	初期	100kC	初期	100kC
実施例1	1.32	1.30	0.001	0.002	7.1	6.3
実施例2	1.35	1.34	0.002	0.003	6.3	6.3
実施例3	1.38	1.36	0.005	0.003	6.3	5.6
実施例4	1.35	1.32	0.006	0.004	7.1	6.3
実施例5	1.34	1.33	0.001	0.005	6.3	5.6
比較例1	0.97	1.19	0.002	0.033	3.2	3.2
比較例2	1.36	1.33	0.004	0.041	6.3	3.2
比較例3	1.38	1.37	0.003	0.038	6.3	3.2
比較例4	0.95	0.89	0.005	0.006	3.2	3.2
比較例5	1.36	1.34	0.002	0.020	6.3	3.6
比較例6	0.99	1.18	0.003	0.028	3.6	3.2
比較例7	1.36	1.37	0.005	0.024	6.3	3.6
比較例8	1.32	1.38	0.006	0.042	6.3	3.2

【0072】

【表5】

	トナー飛散	キャリア付着	スペント
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
実施例5	○	○	○
比較例1	×	○	×
比較例2	×	○	×
比較例3	×	×	×
比較例4	×	○	○
比較例5	×	×	×
比較例6	×	○	×
比較例7	×	○	×
比較例8	×	×	×

【0073】表4及び5で明らかなように、実施例1~5では、10万コピーまで画像濃度が安定しており、かぶり、トナー飛散、キャリア付着の発生もなく、高解像度である良好な画質が得られた。また、スペントの発生も見られず、リサイクルシステムを装備した複写機においても十分な耐久性が得られた。一方、比較例1~3および5~8では、キャリア芯材(コア)露出量とトナー中の無機微粒子存在状態(凝集粒子径)のバランスが悪いためスペントの発生、増加により、かぶり、トナー飛散、解像度の低下がおこり、耐久性が著しく低下する。中でも、比較例3、5および8ではキャリアコアの過度な表面露出量により画像にキャリア付着も発生している。比較例4では、実写テスト初期より画像濃度が著しく低く、10万コピーにわたって画像濃度は低いままであった。

【0074】

【発明の効果】本発明により下記効果が得られる。

【0075】(1) キャリア付着を防止して安定した高濃度、高画質の画像を得ることのできる現像剤を提供する。

【0076】(2) スペントを防止して、かぶり、トナー飛散のない耐久性の良好な現像剤を提供する。

【0077】(3) トナーリサイクルシステムを採用した場合においても長期間にわたり高濃度、高画質の画像を得ることのできる現像剤を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に適用される画像形成装置。

【図2】トナーのリサイクルシステムの一例を示す概略図。

【図3】トナーのリサイクルシステムの他の例を示す概略図。

【符号の説明】

20 感光体

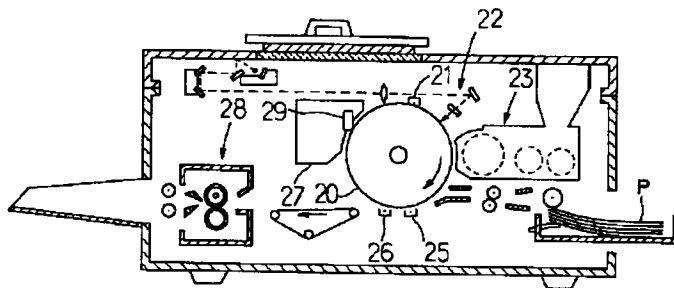
21 帯電器

50 22 露光光学系

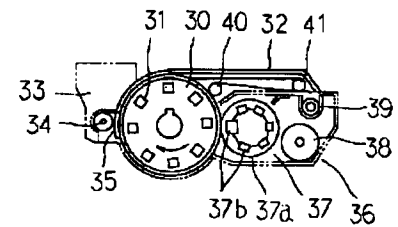
- 23 現像器
- 25 転写器
- 26 分離器
- 27 ブレード式クリーニング器
- 28 熱ローラ定着器
- 29 クリーニングブレード
- 30 回収ドラム
- 31 磁石
- 32 搬送ベルト
- 33 クリーニング機構
- 34 スクリューコンベア
- 35 出口
- 36 現像機構
- 37 磁気ブラシ機構

- * 37 a 回転スリーブ
- 37 b 磁石
- 38 現像剤搅拌機構
- 39 トナー受入れ分配機構
- 40 ローラ
- 41 ローラ
- 51 現像機構
- 52 クリーニング機構
- 53 トナー受入れ分配機構
- 10 54 磁気ブラシ機構
- 55 感光体
- 56 スクリューコンベア
- 57 第1スクリーン
- * 58 第2スクリーン

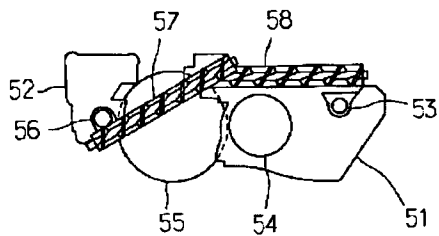
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 G 21/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 21/00

3 2 6